Université de Strasbourg — Faculté de Pharmacie

Année scolaire 1939-1940 — N° 261

Influence des Insecticides sur la Teneur en Arsenic, Plomb et Cuivre du Muscadet Nantais

THÈSE

19 MARS 1942

présentée et soutenue publiquement le
à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg
pour obtenir le grade de Docteur de l'Université
(Mention Pharmacie)

PAR

Charles GRÉLIER

PHARMACIEN

Examinateurs de la Thèse { *M. Y. VOLMAR, Professeur, Président* ; *M. Ch. LAPP, Professeur* ; *Mme S. LALLEMAND* } *Juges*

Imprimerie Nantaise, 31, rue Saint-Léonard
Nantes

1940

Université de Strasbourg — Faculté de Pharmacie

Année scolaire 1939-1940 — N° 261

Influence des Insecticides sur la Teneur en Arsenic, Plomb et Cuivre du Muscadet Nantais

THÈSE

19 MARS 1942

présentée et soutenue publiquement le
à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg
pour obtenir le grade de Docteur de l'Université
(Mention Pharmacie)

PAR

Charles GRÉLIER

PHARMACIEN

Examinateurs de la Thèse { *M. Y. VOLMAR, Professeur, Président* ; *M. Ch. LAPP, Professeur* ; *Mme S. LALLEMAND* } *Juges*

Imprimerie Nantaise, 31, rue Saint-Léonard
Nantes

1940

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. **A. SARTORY**, *Doyen*, C. ✻, I. ✆ C. ✆
VOLMAR, *Assesseur*, I. ✆.
MARANDON, *Secrétaire*, ✻, ✆, ✆, ✆.

DOYEN HONORAIRE

M. **JADIN**, O. ✻, I. ✆, ✆.

PROFESSEURS

MM.	**A. SARTORY**, C. ✻, I. ✆, C. ✆	Bactériologie.
	LAVIALLE, ✻, I. ✆, ✆	Botanique.
	VOLMAR, I. ✆	Chimie organique.
	GUILLAUME, ✻, ✆, I. ✆, ✆	Pharmacie galénique.
	LAPP, I. ✆	Chimie analytique.
	CORDIER, ✆	Pharmacie chimique.
	R. SARTORY, ✆, ✆	Matière médicale.

MAITRE DE CONFÉRENCE

M.	**DUQUENOIS**	Toxicologie.

PROFESSEUR HONORAIRE

M. **JADIN**, O. ✻, I. ✆, ✆.

COURS COMPLÉMENTAIRES

MM.	**A. SARTORY**	Hygiène.
	LAVIALLE	Hydrologie.
	VOLMAR	Chimie minérale.
	GUILLAUME	Zoologie.
	LAPP	Physique.
	EISEMANN	Législation et Déontologie.
	CORDIER	Chimie biologique.
	R. SARTORY	Cryptogamie.

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

M.	**COLLARD**, ✆, I. ✆	Chimie pharmaceutique.
Mme	**LALLEMAND**, ✆	Chimie et Physique.
MM.	**MEYER**, ✆	Bactériologie et Parasitologie.
	JÆGER	Histoire naturelle.

UNIVERSITÉ DE CLERMONT

ÉCOLE DE PLEIN EXERCICE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

PROFESSEURS DE PHARMACIE

DIRECTEUR :

M. **J. CASTAIGNE**, C. ✲, I. ✪ ..... Membre associé national de l'Académie de Médecine.

PROFESSEURS :

M. **L. BERT**, I. ✪ ..... Chimie biologique.
M^me^ **L. BLANQUET**, ✲, I. ✪ ..... Physique.
MM. **P. FEBVRE**, ✪ ..... Pharmacie galénique.
J.-B. FOURNIER, I. ✪ ..... Matière médicale.
M.-D. GAUTHIER, I. ✪ ..... Chimie.
M. LEVADOUX, O. ✲, I. ✪ ..... Hydrologie.
P. MORNAC, I. ✪ ..... Bactériologie et Hygiène.
R. VAURS, ✪ ..... Histoire naturelle, Parasitologie.

PROFESSEUR SUPPLÉANT

M. **G. DASTUGUE** ..... Physiologie.

SECRÉTAIRE

M. **G. CUVIER**, I. ✪.

A MA GRAND'MERE

A MA MERE

En témoignage de reconnaissance pour tout ce qu'elle a fait pour moi.

A MA FEMME

A MA FILLE

A Monsieur le Professeur VOLMAR

Directeur du Laboratoire de Chimie
à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg.
Membre correspondant de l'Académie de Médecine.
Actuellement aux Armées.

A Monsieur le Professeur DUQUÉNOIS

Maitre de Conférences
à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg.
Délégué comme Professeur de Pharmacie Chimique
à l'Université de Stamboul (Turquie).

A Monsieur le Professeur LASAUSSE

Chef de Travaux pratiques de Chimie
à l'Ecole de Pharmacie de Nantes.

A Monsieur le Professeur VEILLON

Professeur de Chimie alimentaire
à l'Ecole de Pharmacie de Nantes.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543524_0122

AVANT-PROPOS

Avant d'entrer dans l'exposé de nos recherches, qu'il nous soit permis d'exprimer notre reconnaissance émue à notre Maître, M. le Professeur Duquénois. C'est lui qui nous indiqua le sujet de ce travail, et pendant toute son exécution, il ne nous ménagea ni les encouragements, ni les conseils.

Nous tenons également à adresser notre plus profonde gratitude à M. le Professeur Volmar.

Il a bien voulu nous accueillir dans son laboratoire, nous guider de ses conseils et accepter la présidence de cette thèse.

Nous le prions de bien vouloir agréer nos plus vifs remerciements pour la bienveillance et la sollicitude qu'il nous a prodiguées pendant l'élaboration de ce travail.

Nous remercions également M. le Professeur Lapp et M^me^ Lallemand, Chargés de Cours, qui ont bien voulu accepter de faire partie de notre jury.

Influence des Insecticides sur la Teneur en Arsenic, Plomb et Cuivre du Muscadet Nantais

L'envahissement parasitaire du vignoble nantais date de la fin du siècle dernier. Le Phylloxera d'abord, puis le Mildiou, l'Oïdium, la Pyrale, la Cochylis et l'Eudemis obligèrent progressivement les viticulteurs à faire appel à la chimie pour préserver leurs cultures et leurs récoltes. Ce ne fut pas, au début, sans une grande méfiance, mais peu à peu la nécessité absolue des traitements imposa aux vignerons un travail supplémentaire, qu'il ne leur viendrait pas à l'idée d'éluder aujourd'hui.

Tous les vignobles, en France, sont traités comme il convient, chacun suivant ses besoins propres. Le Muscadet Nantais (apparenté au Melon Bourguignon) est un des plants qui demandent le plus de soins. Des ceps non traités (nous en avons fait nous-même l'expérience) peuvent non seulement ne donner aucune récolte, mais dépérir et mourir en quelques semaines.

Le Muscadet possède un nombre considérable d'ennemis. Sans nous étendre longtemps sur leur étude, qui n'est pas de notre domaine, nous les énumérerons rapidement.

Parmi les insectes, les plus redoutables sont *l'Eudemis*, et surtout la *Cochylis*, que l'on appelle fréquemment « ver

de la grappe ». Des papillons naissent de chrysalides qui ont passé l'hiver dans les écorces des ceps, et ceci d'autant plus facilement qu'aucun traitement aux huiles anthracéniques n'est encore pratiqué dans la région. Ces papillons pondent leurs œufs au printemps sur les jeunes grappes. Il est facile de remarquer ces œufs, en juin; ils se présentent sous forme de lentilles jaune-verdâtre, collées sur les boutons floraux. Après l'éclosion il est encore plus facile de découvrir les jeunes vers. Les boutons floraux envahis sont reliés entre eux par des filaments soyeux caractéristiques.

Le traitement contre ces insectes est essentiellemnt un traitement cuprique et plombique. Lorsque des vols de papillons sont signalés, avant la floraison, il y a lieu de répandre sur les plants une bouillie d'Arséniate de cuivre et de plomb à 1 %.

Un deuxième traitement identique devra être pratiqué lorsque les grappes seront nettement détachées de leur rameau.

Immédiatement avant l'éclosion des œufs (6-7 jours après la ponte, suivant les conditions atmosphériques), des poudrages avec du soufre et de la rotenone donneront d'excellents résultats. Les chenilles, à peine écloses, sont paralysées et se dessèchent.

La *Pyrale* passe également l'hiver sous l'écorce des ceps et se développe au printemps pour se transformer en chrysalide en juin, en papillon en été.

Le traitement est le même que celui employé dans la lutte contre la Cochylis, mais à des dates plus tardives.

D'autres insectes, comme *l'eumolpe, les cochenilles*, moins importants que ceux ci-dessus énumérés, sont justifiables des mêmes traitements.

Parallèlement aux maladies causées par des insectes, les maladies cryptogamiques s'attaquent au Muscadet pendant la belle saison.

Le *Mildiou* représente peut-être, depuis cinquante ans, le plus grand ennemi du Muscadet. Si la température se maintient aux environs de 18°, après des pluies répétées, donnant au champignon le taux d'humidité nécessaire, des récoltes peuvent être compromises en quelques jours.

Contre ce champignon, on répand à profusion des solutions titrées de sels cupriques. Le premier traitement doit se faire dès le débourrement, le deuxième quand les pousses ont 25 centimètres de long, le troisième juste avant la floraison, le quatrième après la nouaison, et des traitements ultérieurs, fonction des conditions atmosphériques, sont souvent indispensables.

Nous ne citerons que pour mémoire *l'Oïdium* et le *Black-root,* dont les traitements sont les mêmes que ceux du Mildiou.

Toutes les maladies du Muscadet, qu'elles soient dues à des insectes ou à des champignons, nécessitent des traitements identiques. Tous sont à base d'arsenic, de plomb, de cuivre.

Aussi, dans la pratique, applique-t-on d'une façon à peu près automatique, et d'après un cycle établi depuis déjà plusieurs années, une thérapeutique complète, destinée à prévenir toutes ces maladies.

Les insecticides employés sont des produits cupriques, arsenicaux, plombiques, et aussi des dérivés de la nicotine.

Le pouvoir anticryptogamique des sels cupriques est relativement faible, mais leur action préventive n'est pas niable. Toute partie du végétal touchée par une solution cuprique devient réfractaire à l'infection cryptogamique. Pour éviter les brûlures que les sels cupriques pourraient infliger aux parties vertes des plantes, on ajoute aux sels de cuivre de la chaux ou des sels de sodium (Co^3Na^2), du talc ou du Co^3Ca (oxychlorure de cuivre).

Signalons tout de suite que dans les essais que nous avons effectués, cet oxychlorure de cuivre nous a paru,

dans tous les cas, préférable à l'arséniate ou au sulfate. Son introduction est relativement récente dans la médecine des plantes, mais elle semble un net progrès, car, même employé maladroitement, il ne brûle pas, contrairement au sulfate, les parties vertes des végétaux.

L'Arsenic est, pour les plantes comme pour l'homme, un médicament « vieux comme le monde ». Au IIIe siècle avant J.-C., Théophraste recommandait déjà d'utiliser contre les insectes des poudrages à base d'orpiment (sulfure d'arsenic). Actuellement, ce sont les arseniates de plomb et de chaux qui sont utilisés. Ces deux sels sont pratiquement insolubles dans l'eau, ce qui leur donne l'avantage de ne pas brûler les végétaux. De plus, leur action est durable et se prolonge jusqu'à ce que ces sels aient été entièrement entraînés par l'eau de pluie.

Les dérivés de l'Arsenic ont en outre l'avantage d'être « bon marché », car l'arsenic est un produit de déchet de certaines industries chimiques. Cet avantage n'est pas négligeable, car les traitements doivent être nombreux, et la culture du Muscadet donne plus de satisfactions d'amour-propre que de satisfactions lucratives.

L'action de l'Arsenic n'est pas universelle. Il est très efficace contre les insectes mâcheurs (chenilles), qui mangent, en même temps que les feuilles, le poison qui se trouve à leur surface ; mais contre les insectes suceurs, qui pompent la sève des branches, l'arsenic est sans action.

Il est à prévoir que les traitements à base d'Arsenic, de Plomb et de Cuivre auront une répercussion sur la teneur en ces éléments des produits récoltés. C'est afin d'étudier cette répercussion avec le plus possible de précision que nous avons procédé, dans une ferme du Pays Nantais, aux différentes expériences décrites ci-après.

L'ARSENIC DANS LE MUSCADET

L'Arsenic est un métalloïde très répandu dans la nature. Il figure à l'état infinitésimal chez tous les êtres vivants, végétaux ou animaux.

Armand GAUTIER et Gabriel BERTRAND furent les premiers à prouver sa présence dans les tissus, et Armand GAUTIER en rechercha l'origine dans l'alimentation, fixant même l'introduction quotidienne de ce métalloïde à 0,02 milligramme chez un adulte en bonne santé se nourrissant normalement.

L'usage des insecticides dans l'agriculture, et particulièrement en viticulture allant en se développant d'année en année, n'a pu qu'augmenter ce chiffre.

Le dosage de l'Arsenic dans une matière alimentaire est un des problèmes les plus importants qui puissent se poser en toxicologie. La célébrité de ce métalloïde au cours des ans enveloppa longtemps son nom d'un certain mystère. Cette célébrité était peut-être due, jusqu'au début du siècle dernier, à l'imprécision que laissaient les méthodes de dosage en cours (Affaire Lafarge) et à l'incertitude de leurs conclusions. MARSH, en imaginant en 1936 l'appareil qui porte son nom, fit faire un pas très important à la toxicologie de l'Arsenic.

Pour doser avec précision l'Arsenic dans un vin, ou une lie, trois méthodes s'offraient à nous :

1° Isoler l'Arsenic en nature et le peser. Le principe de cette méthode est assez simple : l'anneau d'Arsenic est

pesé par simple différence entre le poids final du tube et son poids primitif. Cette méthode est très sensible et présente le minimum de risques d'erreur.

Malheureusement la technique est très délicate, et la dissociation de l'hydrogène arsénié devant se faire dans des conditions très précises, la surveillance de ces opérations est difficile à réaliser, surtout quand on fait parallèlement une série de dosages, et cela d'autant plus que la réaction fondamentale est fortement exothermique.

$$As\,H^3 = \frac{1}{2}\,As^2 + \frac{3}{2}\,H^2 + 36.700 \text{ calories}$$

On pouvait également faire barboter l'hydrogène arsénié dans un réactif tel que le nitrate d'argent, et calculer la quantité d'Arsenic soit d'après le précipité d'argent obtenu, soit en faisant un dosage par reste (méthode cyano-argentimétrique). Mais nous avons donné notre préférence à une autre méthode due à TRUFFERT et qui nous semble présenter dans le cas qui nous intéresse le minimum d'inconvénients : nous préférons doser l'Arsenic par des réactions chimiques ; nous recevons l'hydrogène arsénié provenant d'un échantillon à analyser sur un papier réactif imbibé de chlorure mercurique. Ce procédé, comme tous ceux qui utilisent la production de taches foncées sur des papiers réactifs, a le gros avantage de ne demander qu'un appareillage réduit et offre une grande sensibilité ; c'est d'ailleurs ce qui l'a fait adopter par la Pharmacopée britannique, et, à une variante près, par la Pharmacopée américaine. Pour augmenter la sensibilité de la réaction et pour assurer la conservation des papiers réactifs, CRIBIER préconisa de traiter ces papiers par l'iodure de potassium. Mais le dernier mot en matière de dosage de l'Arsenic semble avoir été dit jusqu'à ce jour par MARTIN et PIEN qui s'appuient sur la réaction de l'hydrogène arsénié sur un sel d'argent.

C'est pour ces raisons que nous avons réalisé tous nos dosages à l'aide de ce procédé.

Principe du dosage. — Action de l'hydrogène arsénié sur des papiers réactifs au citrate d'argent.

1° Papier réactif : Pour que la sensibilité de la réaction soit grande, il faut que le gaz à doser ne soit en contact qu'avec la face sensible du papier réactif ; il y a intérêt, d'autre part, à ce que le papier réactif soit peu large et très long, de façon à faciliter les comparaisons.

L'anion du sel d'argent n'a aucune action sur $As H^3$. Nous avons donc adopté intégralement la méthode de TRUFFERT, qui préconise comme donnant les meilleurs résultats des papiers autovireurs au citrate d'argent tel que le papier CELLOFIX n° 113 mat blanc que l'on découpe en bandelettes de 5 $^m/_m$ de large et de 120 $^m/_m$ de long.

Causes d'erreur. — Il faut éviter que d'autres gaz que l'hydrogène arsénié n'influencent le papier réactif. Il pourrait se trouver dans l'échantillon à analyser, en même temps que l'Arsenic que nous cherchons à doser, des éléments tels que le selenium, le tellure, le phosphore, l'étain, le bore dont la combinaison avec l'hydrogène naissant est également possible ; il y aurait donc grand intérêt à trouver un réactif purificateur, susceptible d'éliminer les hydrures gênants tout en étant sans action sur $As H^3$.

Ce réactif parfait n'existe pas à notre connaissance, mais selon les conseils de TRUFFERT, un barbotage de ces gaz dans une solution de potasse diluée élimine une grande partie des éléments fâcheux en les solubilisant. Pratiquement, la principale cause d'erreur vient de l'hydrogène phosphoré qui donne d'ailleurs un voile très différent du voile arsenical.

DESCRIPTION DE L'APPAREIL

L'appareil comprend trois parties :

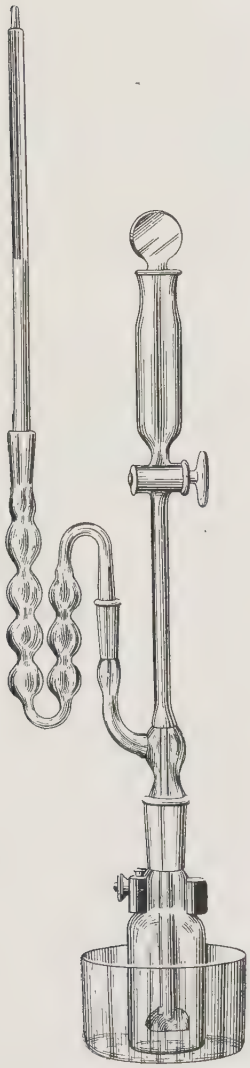
1° un générateur d'hydrogène,
2° un barboteur,
3° un tube à dégagement.

I) *Générateur d'hydrogène.* — Le générateur d'hydrogène est très simple ; c'est un appareil identique à celui de MARSH et réglé de façon telle que le courant gazeux soit très régulier. Les colorations des papiers réactifs sont obtenues dans des conditions identiques et les comparaisons sont ainsi rendues possibles. Le générateur doit être placé dans un cristallisoir, étant donné le caractère exothermique de la réaction.

On utilise le zinc platiné R.P. toujours à la même dose: 4 pastilles de 0,5 gramme et So^4H^2 dilué (1 cm^3 pour 14 cm^3 d'eau distillée à une température ambiante de 15°).

II) *Le barboteur.* — Le barboteur est un tube à boules faisant suite au générateur d'hydrogène. Ce tube est garni de 5 cm^3 d'une solution de potasse à 112 grammes par litre.

III) *Le tube à dégagement.* — L'extrémité du tube à boules s'adapte à un tube également en verre, formant biseau, auquel il est collé par un peu de baume du Canada. On place un petit tampon de coton au bas de ce tube en biseau, afin d'arrêter les gouttelettes liquides susceptibles d'impressionner le papier réactif.



Appareil ayant servi aux dosages.
Cet appareil est celui recommandé et utilisé par Truffert.

MARCHE DE L'OPÉRATION

Destruction de la matière organique. — La prise d'essai est, dans tous les dosages, de 5 cm^3. On introduit cette quantité du moût ou du vin à analyser dans le ballon de 100 cc^3 d'un appareil à destruction avec 1 cm^3 de So^4H^2 R.P. spécial pour toxicologie.

On ajoute 2 à 3 cc^3 d'H^2O^2 R.P. à 100 volumes et l'on chauffe doucement.

Il se forme alors un précipité peu stable, et peu à peu le liquide se décolore. On augmente alors la température. Le résidu se concentre à mesure que le liquide distille.

Si le liquide brunit, on cesse de chauffer, et lorsque le ballon est refroidi on ajoute au moyen de l'ampoule quelques gouttes d'eau oxygénée. On recommence alors à chauffer ; la distillation doit donner un liquide incolore, émettant des fumées blanches, que l'on introduit à nouveau dans le ballon à destruction. On chauffe à nouveau pour décomposer l'eau oxygénée en excès.

Tout l'Arsenic peut alors être considéré comme rassemblé dans le résidu acide. On l'introduit alors dans l'appareil de dosage, après avoir complété à 15 cc^3 avec les eaux de lavages du ballon à destruction.

Le dernier distillat est pratiquement exempt d'Arsenic.

Nous avons tenu à nous en assurer constamment, craignant qu'une prise d'essai trop riche en chlorures n'ait

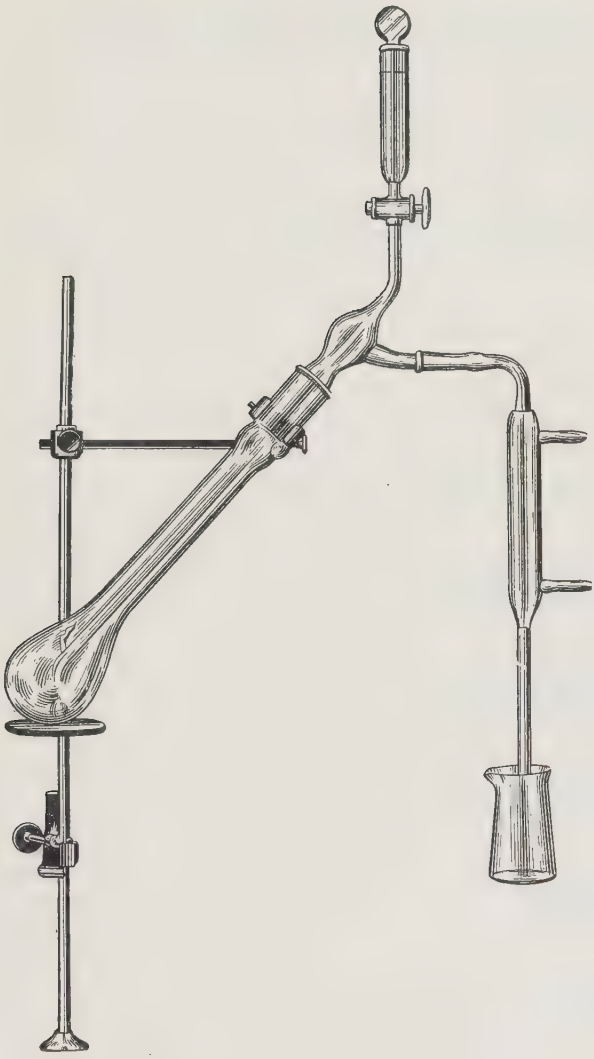


Schéma de l'appareil utilisé pour la destruction des matières organiques.

permis le passage de l'Arsenic dans le distillat, sous forme de AS Cl^3. Ayant toujours analysé des échantillons dont le taux de chlorures était de 0,10 à 0,50 ‰, nous croyons pouvoir en conclure que cette fuite d'Arsenic n'est pas à craindre tant que la quantité de chlorures ne dépasse pas ces chiffres moyens.

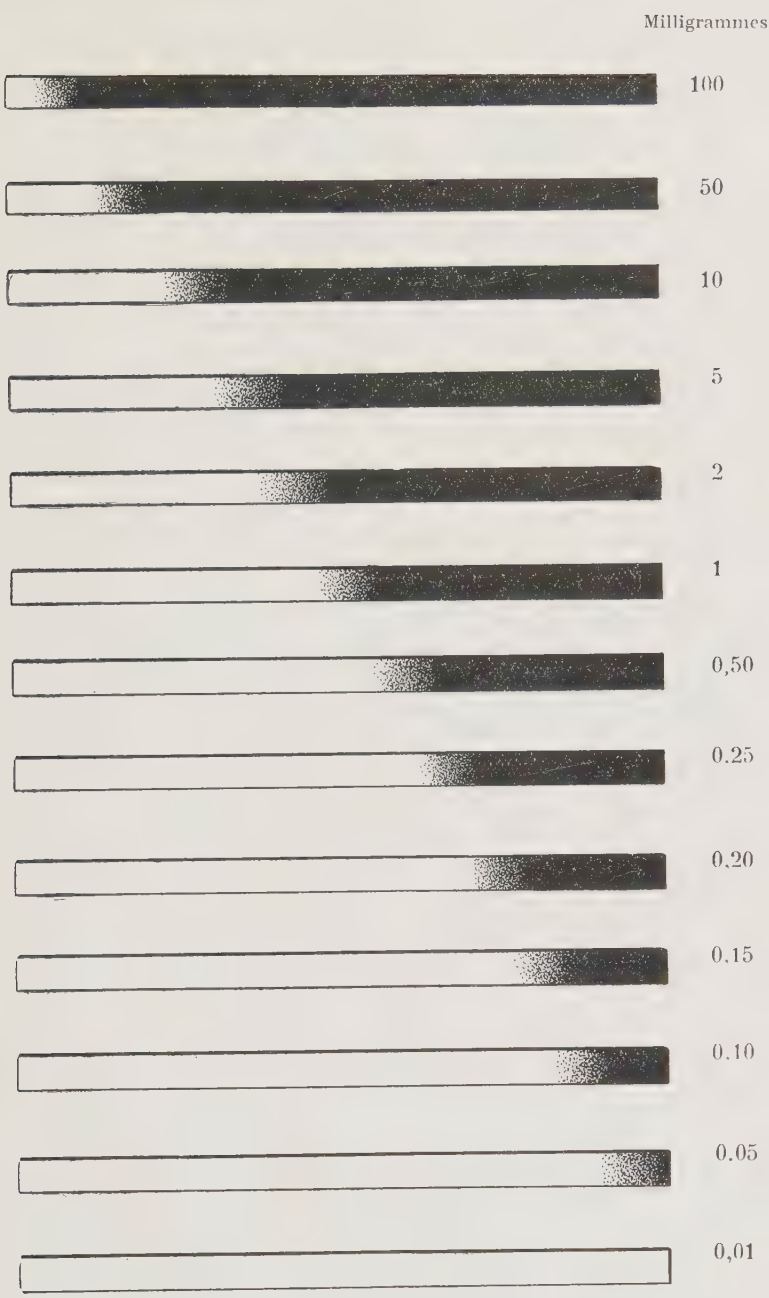
Pour les lies, la destruction de la matière organique se fait sensiblement de la même façon, sur une prise d'essai de 0,10 gramme de lie préalablement desséchée, mais le chauffage demande à être poussé plus fortement que dans le cas du vin.

Le résidu sulfurique étant alors amené dans l'appareil de dosage, on met en place les 4 pastilles de zinc platiné et le papier réactif, et l'on introduit la liqueur acide, de préférence goutte à goutte. La vitesse du courant gazeux est ainsi constante, et les taches sont plus allongées.

Au bout d'une heure environ, la réaction peut être considérée comme terminée. On laisse tomber un excès de liqueur acide afin de déplacer tout le gaz restant dans l'appareil, on détache le tube à biseau d'où l'on retire le papier imprégné que l'on fixe aussitôt dans un bain d'hyposulfite de soude à 5 % pendant 10 minutes.

Ce papier est ensuite lavé, séché et comparé avec une gamme de papiers imprégnés par des solutions d'Arsenic de titre connu.

La sensibilité de cette réaction est de l'ordre du $\frac{1}{1000}$ de milligramme.



Gamme de comparaison.

Les teintes ont été obtenues avec des solutions d'Arsenic de titre connu. Cette gamme n'est qu'un résumé de celle, beaucoup plus détaillée, dont nous nous sommes servis.

RESULTATS

Nous avons donc procédé aux dosages de l'Arsenic dans les moûts, vins et lies provenant de plants ayant subi les traitements sus-indiqués, et nous avons obtenu les résultats suivants.

TENEUR EN ARSENIC DES MOUTS, VINS ET LIES

N° des essais	Nature des produits mis en fermentation	Teneur en arsenic du moût exprimée en mmgs par litre		Teneur en arsenic du vin exprimée en mmgs par litre		Observations
		lie	moût	lie	vin	
1	1938. — Muscadet de l'année soumis aux engrais et traitement du Muscadet. Superphosphate. Chlorure de potassium. 8 sulfatages.	19	1,3	1,5	0,05	Toutes les bouillies arsenicales employées étaient dosées à un kg. d'Arséniate pour 100 litres d'eau.
2	1939. — Aucun engrais, aucun traitement, ni au raisin, ni au vin, terre vierge.	5	0,5	0,8	0,03	L'Arséniate de plomb titrait 18 % d'anhydride arsénique.
3	Engrais habituels du Muscadet (voir 1), un seul traitement à l'arséniate de plomb à la floraison.	14,5	1,1	1,2	0,045	Tous les échantillons ont été prélevés sur l'ensemble de la récolte.
4	Deux traitements à l'arséniate de plomb, un à la floraison, l'autre à la véraison.	15,5	1,3	1,65	0,06	Les moûts employés dataient de moins de 15 jours.
5	Mêmes conditions que dans l'essai (4), mais au moment du traitement de la véraison, les grappes ont été soustraites au traitement.	11	1,2	1,65	0,065	Les vins ont été analysés 6 mois au moins après la fin des fermentations.
6	Mêmes conditions que (5), mais les grappes ont été au contraire copieusement traitées et les branches et les feuilles préservées.	15	2,1	1,9	0,11	
7	Un traitement à l'arséniate de plomb à la floraison (mai). Un traitement à l'arséniate de calcium à la véraison (juin).	22,5	1,6	1,8	0,11	
8	Mêmes recherches que dans l'essai (7), mais le raisin a subi en plus deux traitements à l'arséniate de plomb alors qu'il se chargeait de sucs (août).	60	5,8	6	0,55	
9	Mêmes dosages, mais sur moûts et vins provenant de ceps traités à l'Arséniate de Cuivre. Faire dosage de As. sur produits ayant servi à l'essai (8).	80	5,2	9	0,35	

CONCLUSIONS

Arsenic normal des vins

Nous pouvons donc conclure que l'Arsenic existe à l'état naturel, à dose extrêmement faible, même dans les vins provenant de ceps non traités, et en sol vierge. Ces traces sont d'ailleurs infinitésimales. Négligeables pratiquement, elles semblent toutefois prouver que ce métalloïde est, en fait, inséparable du Muscadet.

Arsenic accidentel

Tout l'intérêt de nos recherches réside en fait dans les comparaisons des résultats obtenus dans les différents essais.

Nous croyons devoir signaler pour mémoire que de nombreux toxicologues, ayant étudié le même sujet sur des vins différents de celui qui fait l'objet de notre étude, ont trouvé des quantités d'Arsenic différentes des nôtres.

En 1908, BRETEAU trouvait $\frac{1}{100}$ de milligramme par litre de vin.

En 1911, MOREAU et VINET trouvaient $\frac{1}{50}$ de milligramme par litre.

CARLE et BARTHE se tenaient dans les mêmes chiffres.

MUTTELET et TOUPLAIN (1912) ne dépassaient pas le $\frac{1}{20}$ de milligramme.

KOHN ABREST (1916) trouva jusqu'à 1 milligramme par litre, chiffre dont les nôtres se rapprochent sensiblement. Il est vrai que les impuretés arsenicales des insecticides employés pendant la guerre pouvait expliquer la présence de cette dose importante de poison dans les vins.

En plus de la nature, du nombre et de la date des traitements effectués, de nombreux facteurs entrent en ligne de compte suivant les circonstances : volume des bouillies employées par hectare, emploi ou non d'adhésif, effeuillage, température, etc... C'est pourquoi il est difficile d'obtenir des résultats conformes ayant une valeur absolue. Force nous est donc de nous contenter de leur valeur comparative.

Nous pouvons résumer ainsi nos résultats :

1° Il existe un Arsenic normal du Muscadet, toxicologiquement négligeable.

2° Les moûts et les vins provenant des vignes traitées jusqu'à la floraison seulement ne renferment pas une quantité d'Arsenic sensiblement plus élevée que celle que l'on trouve dans les produits provenant des vignes non traitées.

3° Il y a donc grand intérêt à interdire l'emploi des Arsenicaux après la veraison, et l'interdiction des traitements ultérieurs prononcée par les Pouvoirs Publics est

donc éminemment justifiée, car les traitements arsenicaux exécutés au delà de la période légale donnent des vins contenant plus d'un milligramme par litre d'Arsenic.

4° On peut admettre, d'une façon générale, que la quantité de 1 milligramme par litre représente la quantité maxima d'Arsenic qui puisse être tolérée dans un vin. C'est même, à notre avis, un grand maximum, étant donné les grandes quantités de Muscadet absorbées dans notre région, où tout nous fait craindre que l'intoxication arsenicale soit du même ordre d'importance que l'intoxication éthylique.

Or cette dose est facilement atteinte et même dépassée si les traitements aux arsenicaux insolubles sont effectués après la veraison.

Malheureusement l'arrêt de tous traitements à la floraison, tel qu'il résulte du décret du 25 janvier 1928, ne va pas non plus sans grands inconvénients, les récoltes pouvant encore être réduites et même anéanties par les maladies cryptogamiques. Le Muscadet, comme le Melon Bourguignon, est un plant extrêmement délicat.

Pour résoudre ce problème, il serait donc nécessaire d'établir un procédé neutralisant à peu près complètement l'emploi des Arsenicaux après la veraison, en éliminant les éléments poisons après la récolte du vin et sa fermentation.

La fermentation élimine une importante partie de l'Arsenic et le précipite dans les lies.

A ce propos, nous tenons à signaler que nous avons été heureux de constater l'importance du taux d'élimination naturelle du métalloïde par la fermentation. Un vin fermenté et décanté a perdu la majeure partie de son Arsenic.

Cette constatation nous a amené à rechercher s'il

n'existait pas un procédé artificiel, mais inoffensif, de favoriser la précipitation du poison par l'adjonction d'un produit approprié ; cette recherche ayant pour résultat de rendre propre à la consommation des vins difficilement acceptables dans leur état brut.

L'intérêt du problème soulevé est considérablement accru du fait des hostilités ; il est en effet à craindre que la raréfaction des produits chimiques n'entraîne une élévation du taux d'impuretés des insecticides.

DESARSENICAGE

Nous avons voulu appliquer à nos échantillons la méthode préconisée en 1935 par RIBEREAU-GAYON pour précipiter métalloïdes et métaux en solution dans les vins par le SNa^2, en utilisant la propriété qu'a ce sel de provoquer en milieu acide la précipitation de divers éléments tels que le Plomb, l'Arsenic, le Cuivre, sous forme de sulfures insolubles.

Nous avons donc préparé une solution à 5 % de monosulfure de sodium (Na^2S, 9 H^2O) et nous en avons ajouté des doses croissantes à des échantillons sur lesquels on a ensuite dosé l'Arsenic.

Cette adjonction de monosulfure de sodium a d'abord été faite sur des moûts en pleine fermentation, puis sur des vins fermentés, décantés et reposés.

La dose employée dans les essais dont nous donnons plus loin les résultats est de 2,5 centigrammes de SNa^2 cristallisé par litre.

Nous avons réalisé au laboratoire l'emploi de doses croissantes de SNa^2, et dans notre tableau, nous avons indiqué celles ayant donné les meilleurs résultats.

Trois heures après la mise en œuvre de cette technique dite de « sulfurage » (1), nous avons procédé à un collage par adjonction de colle de poisson (2/000) facilitant la précipitation des sulfures. Les dosages ont eu lieu 12 heures après, sur les moûts et vins filtrés (filtres sans cendres).

Les résultats de nos essais sont reproduits dans le tableau récapitulatif (voir p. 50), en même temps que ceux des essais pour le Plomb et le Cuivre.

(1) Dénomination proposée par Fabre et Bremond.

LE PLOMB DANS LE MUSCADET

De même que l'Arsenic, le Plomb est également un élément très répandu dans la nature. En dehors des gisements spécifiquement plombifères, tous les terrains en contiennent des quantités variables, et des toxicologues en ont trouvé dans des sols de régions éloignées où il n'était pas possible de croire à une souillure accidentelle. Il était donc à prévoir que l'on devait retrouver ce métal dans les eaux d'alluvions marines ou fluviales, dans les plantes, dans les animaux, et d'une façon plus générale dans tous les êtres vivants susceptibles de souillures.

Gabriel BERTRAND et CIUREA ont depuis plusieurs années signalé la présence de ce métal dans les tissus animaux. KEHOE l'a décelé dans des crustacés, des poissons d'étangs ou de mer, et les conclusions très nettes de cet auteur sont d'autant plus intéressantes que ses prélèvements avaient été faits dans des contrées lointaines, éloignées de toute civilisation.

Par ailleurs, CHEFTEL et M^lle^ PIGEAUD, en trouvant du plomb dans des sardines fraîches, à peine sorties de l'eau, confirmèrent cette façon de voir.

Le fait important à retenir de ces diverses expériences est donc, comme l'ont remarqué KEHOE et LYNCH, la présence de plomb dans les organes d'individus vivant dans des conditions aussi voisines que possible de celles de l'homme primitif.

Si les toxicologues sont d'accord pour reconnaître la présence de cet élément dans tous les règnes de la nature, tous sont loin de citer les mêmes doses des quantités de ce métal contenues dans les échantillons analysés. Ces proportions ne nous intéressent que relativement peu à cet instant.

L'homme tirant sa nourriture des végétaux qui se sont assimilé les sels minéraux contenus dans la terre ou d'animaux eux-mêmes nourris d'une façon identique, il est facilement explicable que l'on trouve du plomb dans l'organisme humain, mais il est bien difficile de dire, dans l'état actuel de nos connaissances, s'il joue un rôle particulier dans le métabolisme cellulaire au même titre que le manganèse ou le cuivre par exemple. Il est également difficile de préciser si les divers tissus du corps humain ont tous la même teneur habituelle en plomb, les mêmes possibilités d'emmagasiner ce métal et à partir de quelle quantité la dose cesse d'être normale pour devenir dangereuse, voire toxique. On a dit que le plomb pouvait s'accumuler dans les os et dans le foie.

Si les opinions des toxicologues divergent sur ces points, cela tient en premier lieu, à notre avis, à l'impossibilité de définir « l'homme normal » (CHEFTEL et PIGEAUD) et aussi à l'insuffisante précision des anciennes méthodes de dosage de ce métal.

La résistance d'un individu à l'intoxication plombifère dépend certainement de facteurs qu'il serait intéressant d'étudier (âge, régime alimentaire, etc.).

TOXICITÉ DU PLOMB

Aussi la toxicité du plomb est-elle un sujet extrêmement vaste et ardu. L'intoxication chronique est la forme courante due généralement à la profession de l'individu (mines de plomb, fabrication de peinture, fabrication de plaques d'accumulateurs, etc.). Les troubles sérieux ne se déclenchent qu'après plusieurs mois de pénétration insidieuse : le plomb est un poison « cumulatif » (CHEFTEL et PIGEAUD). Des expériences chimiques nombreuses semblent avoir démontré que les os fixaient facilement le plomb, et l'on en a retrouvé également dans les os d'animaux vivant à l'etat sauvage des quantités importantes. Là encore, et toujours pour les mêmes raisons, il n'est pas possible de citer des chiffres avec précision ; c'est ce qui a permis à certains toxicologues de distinguer entre ingestion et intoxication, et d'introduire un stade intermédiaire : l'absorption, dans le chemin parcouru par le métal dans les tissus. Ce métal ne deviendrait nocif qu'au moment de son « absorption » dans le milieu sanguin, son ingestion étant sans danger, de même que sa fixation.

D'après ces auteurs, il se produirait un certain équilibre entre le plomb ingéré, le plomb absorbé, le plomb éliminé, et le plomb fixé. L'élimination suffirait presque toujours à neutraliser l'apport journalier du métal par l'alimentation ; aucune accumulation n'est donc à craindre lorsque le sujet ne subit qu'une exposition normale au plomb (alimentation habituelle).

Si l'on se refuse à considérer l'accumulation du plomb dans l'organisme comme cause fondamentale de ses effets toxiques, on en vient à considérer le saturnisme chronique comme une manifestation de déséquilibre entre la dose journalière ingérée et la faculté de réparation de l'organisme. L'accumulation dans les os serait alors un acte de défense de l'individu.

Quoi qu'il en soit, si le plomb présente une certaine utilité dans le métabolisme cellulaire, l'alimentation quotidienne en apporte suffisamment, et l'on doit toujours éviter l'absorption de ce métal qui ne saurait présenter que des inconvénients.

RÉGLEMENTATION CONTRE LE PLOMB DES ALIMENTS, DU VIN EN PARTICULIER

En dehors des quantités brutes de plomb ingérées, il faut tenir compte de l'ion auquel le plomb est scindé : le sel est d'autant plus toxique qu'il est plus soluble. Leur teneur en plomb étant égale par ailleurs, certains sels sont plus dangereux que d'autres ; c'est là un facteur qui ne saurait être négligé. Il faut tenir compte également des circonstances qui accompagnent l'entrée du plomb dans un organisme. Certains sels de plomb inégalement solubles sont inégalement absorbés dans la paroi intestinale. Il est permis de penser que certains aliments peuvent également soustraire le plomb à l'action des sucs digestifs. Au point de vue toxicologique, cette considération augmente la difficulté d'appréciation, mais il semble très probable qu'à côté de la teneur en plomb donnée, il faut tenir compte de l'ensemble des aliments pris en même temps. Dans le cas qui nous intéresse, nous pensons que l'effet nocif du métal est d'autant plus grand que le muscadet est pris seul : pris à jeun, le vin serait plus toxique que pris au cours d'un repas, à quantité égale bien entendu.

CHEFTEL et PIGEAUD pensent que l'on doit également tenir compte du rapport acide/bases, du rapport calcium/phosphore, de la teneur en calcium et en vitamine D, cette dernière facilitant la fixation du plomb dans les os comme celle du calcium.

L'origine des cas de saturnisme constatés actuellement semble devoir provenir de deux sources principales : 1° les accidents professionnels précédemment énumérés, 2° l'ingestion de plomb par la voie buccale (eau, bière, vin) où le plomb se trouverait à l'état de sel soluble.

CAUSE DES SOUILLURES DES DIVERS ALIMENTS, DU MUSCADET EN PARTICULIER

Causes générales de souillure. — Les causes générales de souillures sont multiples, et aucune n'est négligeable, surtout si l'on veut bien admettre qu'avec les nouvelles méthodes rigoureuses du dosage du plomb, on peut suivre pas à pas l'augmentation de la teneur du Muscadet en plomb, et contrôler par le fait même toutes ces causes de souillure : ciment de cuves réceptrices, des pressoirs, récipients métalliques, la peinture de ces récipients, surtout la peinture fraîche. Signalons en passant l'habitude des vignerons nantais de passer au minium tous leurs instruments métalliques.

Causes principales de souillure. — Les insecticides.

Nous avons voulu étudier séparément l'influence des insecticides en limitant dans chaque cas étudié le champ de nos expériences, en précisant la dose utilisée, la date du traitement et les circonstances dans lesquelles l'essai a été fait. Depuis plusieurs années, l'emploi d'insecticides à base d'arséniate de plomb s'est considérablement répandu. D'une utilité autrefois contestée, ces traitements jouissent aujourd'hui d'une grande faveur près des agriculteurs avisés, et malheureusement la généralisation de ces traitements a amené un regrettable laisser-aller dans les façons d'opérer et un oubli des mesures de précaution conseillées par les professeurs d'agriculture. Aussi, dans le domaine

restreint qui nous intéresse, avons-nous tenu à étudier avec précision quels peuvent être les inconvénients de traitements inconsidérés, et les répercussions de ces divers traitements suivant leur nombre, leurs dates, leur nature et les conditions dans lesquelles ils étaient faits.

Il s'agit en effet de savoir si l'on peut concilier les exigences de l'*hygiène publique* avec celles de l'*agriculture* moderne.

En Amérique, il a été officiellement reconnu que la plupart des insecticides employés constituaient le principal danger de contamination des denrées végétales par ce métal. En France, la plus haute autorité qui pouvait donner son avis sur la question, l'Académie de Médecine, a émis le vœu que l'usage des insecticides et anticryptogamiques soit sévèrement contrôlé.

Dans les pages qui suivent, nous décrirons notre mode opératoire et nous donnerons dans un tableau récapitulatif les résultats obtenus.

DOSAGE DU PLOMB

Plusieurs méthodes s'offraient à nous pour doser le métal qui nous intéresse : nous aurions pu procéder au dosage au moyen de l'iodure de potassium, mais nous avons craint que la limite de la réaction ne fut trop étroite pour nous, étant donné l'extrême précision dont nous avons besoin pour arriver à des résultats concluants.

En effet, le problème se pose pour nous de la façon suivante : il s'agit de doser des quantités de plomb toujours inférieures au milligramme par kilogramme de substance avec une erreur inférieure au dixième de milligramme, en opérant sur des produits pouvant renfermer du fer, du cuivre, de l'étain en quantités non négligeables par rapport au plomb.

Nous devions en plus employer une méthode simple et rapide, de manière à pouvoir exécuter plusieurs dosages parallèlement.

Nous pouvions penser aux méthodes spectographiques et à l'électro-photométrie, mais nous les avons éliminées en raison de leur difficulté d'application ; de plus, ces méthodes n'étaient pas plus précises que celle que nous avons adoptée.

Nous avons donc donné notre préférence à la méthode de FISCHER, c'est-à-dire que nous séparons et dosons le plomb par la diphénylthio-carbazone (dithizone).

Sans vouloir donner tous les détails de cette méthode qui est à juste titre connue et appréciée des toxicologues, nous en rappellerons rapidement l'essentiel.

Dans une première phase, nous minéralisons la matière organique par la méthode nitro-sulfurique de DENIGES. Lorsque la matière est complètement détruite, nous ajoutons au liquide X à XV gouttes d'une solution à 60 % de $Ca\ Cl^2$. Le liquide de destruction est alors additionné de 2 à 3 fois son volume d'alcool à 95° pour précipiter So^4Pb. Le précipité recueilli après centrifugation est un mélange So^4Pb et So^4Ca. Après lavage à l'eau distillée, on fait digérer à douce température dans une solution d'acétate d'ammoniaque, qui dissout So^4Pb seul. On évapore ensuite à sec pour chasser l'ammoniaque, et on redissout dans de l'eau distillée de façon à avoir un volume de 100 cm^3, afin de pouvoir doser des quantités de l'ordre du $\frac{1}{100}$ de milligramme. On prélève 20 cm^3 de cette solution que l'on agite, afin d'en extraire le plomb, avec un cm^3 d'un soluté chloroformique de dithizone à 0,2/000 dilué au tiers au moment de l'emploi. La dithizone chloroformique (coloration verte) extrait le plomb de la solution aqueuse en donnant un composé plomb-dithizone (rouge vif) soluble dans le chloroforme. Le P^H de la solution a une très grande importance ; il est nécessaire que l'on opère dans un milieu légèrement alcalin ($P^H = 7,5$) car l'extraction se fait alors à son maximum ; par ailleurs certains métaux tels que le cuivre, le zinc, le cobalt donnent également des produits composés colorés avec la dithizone. Pour remédier à cet inconvénient, on ajoute du cyanure de potassium qui les fait passer à l'état de cyanures complexes incolores et les élimine ainsi de la réaction.

Le cyanure de potassium ajouté se trouve à l'état de solution aqueuse à 5 %. La dose ajoutée varie avec chaque

essai. Elle a été fixée dans chaque cas après plusieurs tâtonnements, de façon à éliminer tous les métaux gênants sans provoquer le virage de la dithizone.

Lorsque la solution chloroformique du composé plomb-dithizone est ainsi réalisée, on la sépare du liquide aqueux et on la lave avec une solution ammoniacale diluée, à 0,5 pour cent, ajoutée par fraction de 5 cm^3 afin d'éliminer l'excès de dithizone non combinée au plomb.

On agite alors avec 5 cm^3 d'acide nitrique N la solution chloroformique : le plomb passe alors par la solution aqueuse tandis que la dithizone libérée reste dans le chloroforme. Il ne reste donc qu'à doser colorimétriquement la dithizone ainsi régénérée à partir du composé plombique par rapport à des solutions étalons.

Différents métaux comme le cuivre, le zinc, le cobalt, peuvent provoquer des colorations gênantes pour la réaction, par suite de leur combinaison avec la dithizone. On donne à ces colorations le nom d'interférences. L'interférence du fer est de beaucoup la plus gênante lorsque ce métal est en grand excès par rapport au plomb, ce qui est assez fréquent, étant donné le grand nombre d'instruments métalliques contenant du fer employés par les vignerons ; il empêche l'extraction du plomb par la dithizone, en faisant virer en jaune brun la couche de chloroforme qui devrait passer du vert au rouge. Cette influence due au fer n'a lieu qu'en présence de cyanure de potassium, mais ce dernier étant nécessaire pour éliminer les métaux gênants, on se trouve dans un cercle vicieux. D'autant plus que l'interférence du fer est fonction en même temps du rapport Fe/Pb et de la quantité de cyanure employée. CHEFTEL et PIGEAUD ont donné à ce problème la solution suivante qui nous apparait, sinon complète et définitive, du moins très satisfaisante. Ce sont ces derniers auteurs qui, les premiers, ont compris la difficulté que la présence du fer donnait à la séparation

du plomb par la dithizone et ont proposé une solution du problème. Seul auparavant, WILKINS et ses collaborateurs s'étaient aperçus de ces difficultés, mais sans avoir indiqué la façon de les résoudre.

Le passage de la solution de la teinte verte à la teinte brune est considéré par les toxicologues comme une oxydation irréversible de la dithizone ou du composé Pb-Dithizone. En effet, l'addition d'un oxydant à une solution de dithizone, en l'absence de fer, provoque un brunissement immédiat de la solution.

Pouvant supposer que cette action du fer était due à la présence de deux systèmes oxydo-réducteurs Fe++/Fe+++ et Fe (CN) 6+++ et Fe (CN) 6++++ nous avions émis l'hypothèse que cette action oxydante du fer pouvait être évitée par un abaissement léger du potentiel d'oxydo-réduction de l'ensemble du système.

Cette hypothèse s'est trouvée infirmée dans la pratique. Aucun des produits employés pour atténuer le potentiel d'oxydo-réduction (fluorure d'ammonium, hydroquinone) n'empêche la solution de virer au brun. L'action combinée du fer et du CNK est-elle une action oxydante ? Sans vouloir répondre à cette question qui n'est pas d'une importance primordiale pour les recherches que nous poursuivons, nous avons voulu étudier l'influence du fer sur l'extraction du plomb et nous avons voulu savoir si les quantités de fer et de cyanure de K et de PB en présence agissaient au prorata de leurs masses propres ou selon des lois « fonction des rapports de ces masses entre elles ». Nous avons donc étudié sur des solutions étalons soigneusement titrées les changements de teinte, et nous avons fixé comme terme de l'oxydation une teinte jaune brun arbitraire mais d'une intensité déterminée et toujours égale à elle-même. Et avec des doses différentes, de fer, de plomb, en proportions différentes, de façon que le rapport FE/PB aille diminuant, nous avons observé quelle quantité de KCN il

fallait dans chaque cas pour atteindre la teinte type que nous nous sommes fixée.

La conclusion a été très nette.

Pour une même quantité de PB, les doses de CNK suffisant à provoquer l'oxydation sont de plus en plus faibles à mesure que la teneur en fer augmente.

Pour que l'extraction se fasse dans de bonnes conditions, il ne faut pas que le rapport FE/PB soit trop fort ; une faible proportion de PB et une grande quantité de Fe rendent l'analyse difficile. Dans ces conditions, la seule façon de régler à notre gré le rapport FE/PB est d'ajouter du PB en quantité connue.

En nous servant de ces conclusions, nous avons donc pu établir les doses de CNK nécessaires pour faire disparaître les métaux gênants sans provoquer le brunissement de la dithizone.

Connaissant alors la dose de CNK à employer, nous avons pu procéder au dosage colorimétrique avec le plus de chances d'exactitude.

VERRERIES ET REACTIFS

Les soins les plus minutieux sont nécessaires pour éviter toute contamination ; il est absolument nécessaire d'employer, à la place du verre ordinaire et de la porcelaine toujours insuffisamment purs, du verre Pyrex. Pour l'examen colorimétrique, nous avons employé des cuves en quartz à faces parallèles. Après avoir soigneusement nettoyé tous les ustensiles de verrerie par les méthodes habituelles (eau chaude, puis eau froide, puis eau distillée), juste avant l'emploi on passe un peu d'acide nitrique chaud, enfin de l'eau bi-distillée. Avant tout travail, on contrôle la propreté rigoureuse des appareils en rinçant avec un mélange de la solution de dithizone et de la solution diluée de cyanure de potassium, et l'on rince de nouveau définitivement à l'eau bi-distillée.

SULFURAGE

Nous avons procédé au sulfurage, pour l'élimination du Pb, de la même façon que pour l'As. La dose de solution de monosulfure employée est celle qui correspond à 250 milligrammes de Na^2 S par litre d'échantillon. Cette dose, suffisante pour précipiter le métalloïde, ne donne pas au vin goût d'hydrogène sulfuré. Nous pensons qu'il y aurait inconvénient à la dépasser.

Nous avons exposé dans un tableau récapitulatif nos résultats et conclusions qui s'en dégagent.

TENEUR EN PLOMB DES MOUTS, VINS ET LIES

N° des essais	Nature des produits mis en fermentation	Teneur en plomb du moût exprimée en mmgs par litre		Teneur en plomb du vin exprimée en mmgs par litre		Observations
		lie	moût	lie	vin	
1	1938. — Muscadet de l'année soumis aux engrais et traitement du Muscadet. Superphosphate. Chlorure de potassium. 8 sulfatages.	2,	1,05	0,05	0,009	L'Arséniate de plomb titrait 18 % d'anhydride arsénique.
2	1939. — Aucun engrais, aucun traitement, ni au raisin, ni au vin, terre vierge.	0,05	0,04	(indosable)		Tous les échantillons ont été prélevés sur l'ensemble de la récolte.
3	Engrais habituels du Muscadet (voir 1) ,un seul traitement à l'arséniate de plomb à la floraison.	2,5	1,19	0,13	0,12	Les moûts employés dataient de moins de 8 jours.
4	Deux traitements à l'arséniate de plomb, un à la floraison, l'autre à la véraison.	4,	1,51	0,46	0,15	Les vins ont été analysés 6 mois au moins après la fin des fermentations.
5	Mêmes conditions que dans l'essai (4), mais au moment du traitement de la véraison, les grappes ont été soustraites au traitement.	3,1	1,42	0,56	0,14	
6	Mêmes conditions que (5), mais les grappes ont été au contraire copieusement traitées et les branches et les feuilles préservées.	5,1	1,9	0,59	0,23	
7	Mêmes recherches que dans l'essai (5), mais le raisin a subi en plus deux traitements à l'arséniate de plomb alors qu'il se chargeait de sucs (août).	5,2	2,4	1,31	0,26	

LE CUIVRE DANS LE MUSCADET

Pour le dosage du cuivre dans nos échantillons, nous avons employé la technique de MM. LASSAUSSE et FORCRAIN, utilisant les thiosulfocarbamates.

DELEPINE, en 1908, donna le principe de cette méthode, puis CALLAN et HENDERSON, en 1925, approfondirent la question et mirent au point la technique permettant le dosage colorimétrique du cuivre après élimination des ions gênants.

Il est nécessaire, notamment, d'éliminer le fer et le calcium qui donnent avec le thiosulfocarbamate de sodium, en milieu ammoniacal, des précipités rendant difficiles les comparaisons colorimétriques, et ceci même à doses infinitésimales de l'ordre du millième de milligramme. Le magnésium a les mêmes inconvénients, mais seulement à plus forte concentration.

Réactifs. — Nous avons utilisé le thiosulfocarbamate de sodium à $\frac{1}{1000}$, à la dose 1 cm^3 par prise d'essai. Nous avons toujours comparé les colorations des tubes à essais en les regardant suivant les axes.

Les solutions témoins ont été préparées comme le conseillent LASSAUSSE et FORCRAIN en partant d'une solution de sulfate de cuivre cristallisé à 0,393 %.

DESTRUCTION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE

La destruction de la matière organique se fait comme dans le cas de l'Arsenic, mais avec une modification.

Dans le cas des lies, on imbibe 0 gr. 10 de lie desséchée avec 1 cm^3 d'une solution de nitrate de magnésium cristallisé à 50 gr. pour 100.

On évapore à siccité, et on incinère rapidement dans un moufle en quartz. Le résidu est repris par de l'acide chlorhydrique (1 cm^3). On laisse refroidir, on ajoute 5 cm^3 d'eau distillée. La dissolution est complète. On ajoute à la micro-burette de l'ammoniaque officinale jusqu'au virage du vert au bleu (neutralisation). On ajoute alors 10 cm^3 d'une solution officinale d'ammoniaque contenant 10 % de carbonate d'ammoniaque. On fait tiédir et l'on filtre sur un filtre sans cendres, qui élimine à la fois le fer sous la forme d'hydrate ferrique et la chaux sous forme de carbonate.

LASSAUSSE et FORCRAIN ayant signalé que ce dépôt (hydrate ferrique, carbonate de chaux) ne jouissait d'aucune propriété adsorbante vis-à-vis du cuivre, il y a lieu de toujours faire cette filtration même si l'on ne craint pas la présence de fer ni de calcium et si l'adjonction d'ammoniaque n'a donné aucun précipité apparent.

On lave, réunit les eaux de lavages et l'on procède alors au dosage.

Les deux tubes contenant la même quantité de cuivre,

on connait celle-ci par la solution de comparaison et l'on rapporte au 1000.

Cette méthode de dosage a de nombreux avantages. Elle est courte et sensible. De plus, il est facile de procéder simultanément à plusieurs dosages.

Mais des précautions extrêmement sévères doivent être prises si l'on veut éviter l'apport de fer et de cuivre étrangers. Tous les réactifs doivent être redistillés et essayés à blanc. Les brûleurs en aluminium devront remplacer les habituels brûleurs en cuivre (recommandation de Gabriel BERTRAND et de M. GUERITHAUT).

Technique opératoire. — On prélève alors 1 cc^3 de cette solution, représentant environ 0,000393 gramme de cuivre que l'on introduit dans un tube de Nessler. On y ajoute alors 10 cm^3 d'N H^3 officinale, et on complète à 100 cm^3 avec de $H^2 0$ distillée. On y ajoute alors 2 cc^3 de thiosulfocarbamate de Na au $\frac{1}{1000}$.

Nous sommes arrivés ainsi aux résultats suivants :

TENEUR EN CUIVRE DES MOUTS, VINS ET LIES

N° des essais	Nature des produits mis en fermentation	Teneur en cuivre du moût exprimee en mmgs par litre		Teneur en cuivre du vin exprimée en mmgs par litre		Observations
		lie	moût	lie	vin	
1	1938. — Muscadet de l'année soumis aux engrais et traitement du Muscadet. Superphosphate. Chlorure de potassium. 8 sulfatages.	5,5	1,9	1,7	0,8	Tous les échantillons ont été prélevés sur l'ensemble de la récolte.
2	1939. — Aucun engrais, aucun traitement, ni au raisin, ni au vin, terre vierge.					Les moûts employés dataient de moins de 8 jours.
			(indosable)			Les vins ont été analysés 6 mois au moins après la fin des fermentations.
3	Un sulfatage avant la floraison de la vigne.					
4	5 sulfatages avant, pendant et après la floraison.	7,2	1,5	4,5	1,	
5	Les grappes ont été soigneusement soustraites aux traitements cupriques.	2,4	1,3	1,1	0,9	
6	Mêmes conditions que (5), mais les grappes ont été au contraire copieusement traitées et les branches et les feuilles préservées.	8,1	2,3	6,	1,2	
7	Mêmes dosages sur produits provenant de ceps traités à l'oxychlorure de cuivre au lieu du sulfate de cuivre.	3,5	2,6	2,9	1,2	
8	Mêmes dosages. L'arséniate de cuivre a remplacé l'oxychlorure.	5,6	1,6	1,9	1,3	

CONCLUSIONS SUR LE SULFURAGE

I. — Le traitement au Monosulfure de sodium diminue considérablement la teneur du Muscadet en Arsenic, Plomb et Cuivre. Il facilite l'élimination naturelle de ces poisons par la fermentation.

II. — La dose à employer est très faible, et ne donne pas au vin de goût sulfuré désagréable. Deux grammes environ par hectolitre, ajoutés à la récolte, suffisent à rendre un vin, même très souillé, « loyal et marchand ».

III. — L'élimination des poisons diffère sensiblement suivant que le traitement est effectué dans le moût ou le vin. Pour l'Arsenic, il semble préférable que le traitement soit fait sur le moût. Pour le Plomb, le traitement sur le vin est au contraire plus efficace ; il en est de même pour le Cuivre.

La teneur en alcool du milieu paraît donc avoir une importance réelle sur la formation des sulfures insolubles.

Dans tous les cas, le double traitement au moût et au vin donne les meilleurs résultats.

IV. — Nous voudrions nous permettre d'émettre le vœu que les Pouvoirs Publics autorisent cette opération de sulfurage. Elle ne peut être nocive et rendrait de grands services.

Nous avons rassemblé dans le tableau suivant l'ensemble des résultats obtenus au cours de nos recherches.

ELIMINATION DES ELEMENTS PAR LA FERMENTATION ET LE SNa^2

1° L'ARSENIC

N° des essais	1er essai		2e essai	3e essai	4e essai
	Aucun traitement désarsénifiant ni au moût ni au vin		Traitement au moût. Aucun traitement au vin	Traitement SNa^2 au vin seulement	Traitement SNa^2 au moût et au vin
	lie	vin	vin	vin	vin
1	1,5	0,050	0,038	0,040	0,024
5	1,69	0,060	0,044	0,051	0,021
9	4,9	0,35	0,14	0,129	0,049

TAUX D'ELIMINATION

1er essai	2e essai	3e essai	4e essai
	24 %	20 %	32 %
	26,6 %	15 %	65 %
	60 %	63,5 %	84 %

2° LE PLOMB

N° des essais	1er essai		2e essai	3e essai	4e essai
	Aucun traitement déplombifiant ni au moût ni au vin		Traitement au moût, aucun traitement au vin	Traitement SNa^2 au vin seulement	Traitement SNa^2 au moût et vin
	lie	vin	vin	vin	vin
1	0,05	0,09	0,089	0,067	0,025
5	0,56	0,14	0,121	0,109	0,08
7	1,29	0,36	0,31	0,115	0,110

1er essai	2e essai	3e essai	4e essai
	1,1 %	25,5 %	72,2 %
	13,7 %	22,2 %	42,8 %
	13,8 %	68,05 %	69 %

3° LE CUIVRE

N° des essais	1er essai		2e essai	3e essai	4e essai
	Aucun traitement décuprifiant ni au moût ni au vin		Traitement au moût, aucun traitement au vin	Traitement SNa^2 au vin seulement	Traitement SNa^2 au moût et vin
	lie	vin	vin	vin	vin
1	1,7	0,80	0,40	0,30	0,10
5	1,1	0,90	0,80	0,40	0,30
8	1,9	1,30	1,10	0,90	0,30

1er essai	2e essai	3e essai	4e essai
	50 %	62,5 %	87,5 %
	27 %	55,55 %	66,66 %
	15 %	30 %	46 %

Tous ces chiffres expriment en milligrammes les quantités de poisons trouvées dans 1.000 gr. de moût, vin ou lie.

CONCLUSIONS

Des résultats que nous venons d'exposer, il résulte que, seul des trois éléments recherchés, l'Arsenic peut présenter un danger réel pour les consommateurs de Muscadet ; le Plomb et le Cuivre peuvent être considérés comme toxicologiquement négligeables.

L'opération de Sulfurage est d'une efficacité incontestable dans la purification du vin.

Nous voudrions en terminant, en même temps qu'émettre le vœu de voir les Pouvoirs Publics autoriser cette opération, et les Professeurs d'agriculture la conseiller, demander que soit fixée avec précision le quantum d'Arsenic tolérable dans un vin, afin que des accidents soient évités.

Nous pensons qu'ainsi la science aurait, une fois encore, atteint son but, qui est d'éviter aux hommes le plus possible de vicissitudes.

BIBLIOGRAPHIE

H. Cheftel et Mlle Pigeaud. — *Dosage de petites quantités de plomb dans les matières biologiques.*

S.-Henri Fabre et Ernest Bremond. — *Possibilités de désarsenicage des vins à l'aide du Monosulfure de Sodium.*

Fabre et Bremond. — *L'Arsenic dans les moûts de raisins et les vins.*

Vuafluart. — *L'Arsenic dans la bière, le glucose et les sulfites.*

Muttelet et Touplain. — *L'arseniate de plomb en viticulture.*

Truffert. — *Procédés de recherche de petites quantités d'Arsenic.*

Ch. Bertin. — *Note sur le dosage de l'Arsenic dans les vins.*

Manceau, Griffon et Nicolas. — *Sur l'Arsenic introduit dans l'organisme avec quelques boissons et matières alimentaires.*

Raucourt. — *Importance des dépôts d'Arsenic laissés par certains traitements insecticides.*

Pierre Breteau. — *Sur la teneur en Arsenic des vins provenant de vignes traitées par les composés de l'AS.*

Lasausse et Forcrain. — *Dosage colorimétrique du cuivre par la méthode Delépine, dans les produits d'origine biologique.*

Kahane et Maurice Pourtoy. — *Application de la méthode nitro-sulfo-perchlorique de destruction des matières organiques à l'étude toxologique de l'Arsenic.*

Cazeneuve. — *Sur les accidents d'intoxicaiton par les arsenicaux à l'occasion des traitements de la vigne contre la Cochylis.*

Mathieu. — *Recherche de l'AS sur les raisins et dans les vins.*

Vu, Clermont-Ferrand, le 31 Juillet 1940.

Le Président du Jury :

Y. VOLMAR.

Vu et approuvé :

Clermont-Ferrand, le 1er Août 1940.

Vu et permis d'imprimer :

Clermont-Ferrand, le 1er Août 1940.

A. SARTORY.

Vu et permis d'imprimer :

Clermont-Ferrand, le 5 Août 1940.

Le Recteur de l'Académie, Président du Conseil de l'Université.

Pour le Recteur,

Le Vice-Président du Conseil de l'Université :

A. DANJON.